

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
1. März 2001 (01.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/14610 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C23C

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/02908

(22) Internationales Anmeldedatum:  
25. August 2000 (25.08.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 40 458.5 25. August 1999 (25.08.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): NANOGATE GMBH [DE/DE]; Gewerbepark, Es-  
chberger Weg, 66121 Saarbrücken (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NASS, Rüdiger  
[DE/DE]; Weiherstrasse 7, 66292 Riegelsberg (DE).  
BURGARD, Dettlef [DE/DE]; Parkhausweg 1, 66333  
Völklingen (DE).

(74) Anwalt: PIETRUK, Claus, Peter; Im Speitel 102, 76229  
Karlsruhe (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-  
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,  
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR MODIFYING COATING MATERIALS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR VERÄNDERUNG VON BESCHICHTUNGSMATERIALIEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for thermally modifying coating materials which are electrically at least semicon-  
ductive. According to said method, the coating materials in solid form are subjected to an electromagnetic alternating field which  
causes thermal modification as a result of their inductive heating. The invention also relates to an object with a coating consisting of  
a material which is electrically at least semiconductive, deposited on a base body which can only be slightly heated by eddy-current  
induction. The base body consists of a material which is, in particular, dimensionally stable and which remains unmodified only  
up to a predetermined temperature and the coating material has characteristics which enable it to be modified by being heated to a  
temperature which lies below said predetermined temperature.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur thermischen Veränderung elektrisch zumindest halbleitender  
Beschichtungsmaterialien durch die die Beschichtungsmaterialien in fester Form mit einem elektromagnetischen Wechselfeld be-  
aufschlagt werden, bis durch deren induktive Erwärmung die thermische Veränderung bewirkt ist. Weiter wird ein Gegenstand mit  
einer Beschichtung aus elektrisch zumindest halbleitendem Material auf einem durch Wirbelstrominduktion allenfalls geringfügig  
erwärmbaren Grundkörper beschrieben, wobei der Grundkörper nur aus einem nur bis zu einer vorgegebenen Temperatur unverän-  
dert erwärmbaren, insbesondere formstabilen Material besteht, und das Beschichtungsmaterial eine durch Erwärmen auf Temperatur  
unterhalb der vorgegebenen veränderten Eigenschaften aufweist.

WO 01/14610 A2

Titel: Verfahren zur Veränderung von Beschichtungs-  
materialien

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur thermi-  
schen Veränderung elektrisch zumindest halbleitender Be-  
10 schichtungsmaterialien und einen Gegenstand mit einer Be-  
schichtung aus elektrisch wenigstens halbleitendem Material.

Es ist seit langem bekannt, daß die Eigenschaften von Gegen-  
ständen verändert werden können, indem die Oberflächen der  
15 Gegenstände beschichtet werden. Je nach eingesetztem Be-  
schichtungsmaterial können verringerte Reibung, verringerter  
Verschleiß, veränderte Reflektivität usw. erhalten werden.

Entsprechend der Vielfalt und Bedeutung von Beschichtungen  
20 gibt es auch eine Vielzahl unterschiedlicher Techniken zur  
Auftragung der Beschichtungsmaterialien auf einen zu be-  
schichtenden Grundkörper. Zu den Techniken, mit denen Be-  
schichtungen auf Materialien wie Keramik, Glas, Metall  
und/oder Kombinationen derselben aufgetragen werden, gehören  
25 u.a. die Sprühpyrolyse (Pyrolyseverfahren), wie sie etwa be-  
schrieben ist von M Mizuhashi, J.Non-Cristalline Solids 38 &  
39 (1980), 329 sowie von J. Dutta, Thin Solid Films 239  
(1994), 150; die Gasphasenabscheidung (PVD) und Sputterver-  
fahren, wie von L. Meng, Thin Solid Films 237 (1994), 112,  
30 beschrieben; und CVD (Chemical-Vapor-Deposition)-Verfahren  
wie beispielhaft von D. J. Houlton, A. C. Jones, P. W. Hay-  
cock, E. W. Williams, J. Bull, G. W. Critchlow, Chem. Vap.  
Deposition 1 (1995), 26, sowie von S. R. Vishawakarma, Thin

Solid Films 176 (1989), 99, beschrieben. Die vorgenannten Gasphasenprozesse erfordern in der Regel einen beachtlichen technischen Aufwand und demgemäß entsprechend hohe Investitionskosten, insbesondere bei der Beschichtung großer Bauteile.

5

Es ist weiter bereits bekannt, mittels naßchemischer Beschichtungsverfahren insbesondere auf der Basis des Sol-Gel-Prozesses Beschichtungen aufzubringen. Bei Sol-Gel-Verfahren sind primär ionische oder molekulare Verbindungen, also

- 10 Schicht-Material-Vorstufen vorhanden, die auf dem Grundkörper zur Reaktion gebracht werden und sich als amorphe Schicht ablagern, was die Sol-Gel-Schicht von Suspensionen nanoskaliger Kristalle unterscheidet. Veröffentlichte Arbeiten hierzu stammen beispielsweise Y. Takahashi, Y. Wada, J. Electrochem. Soc. 137 (1) (1990), 267; J. Pütz, Diplomarbeit, Institut für Neue Materialien, Februar 1996; C. J. R. Gonzales-Olivier, J. Non-Crystalline Solids 82 (1986), 400, sowie S. Park, Thin Solid Films 258 (1995), 268. Der Sol-Gel-Prozeß ist besonders anwendbar bei der Erzeugung keramischer Schichten, Schichten
- 15 aus Glas und Hybridschichten, die aus unterschiedlichen Materialien wie Glas und Keramik oder anorganischen und organischen Stoffen zusammengesetzt sind.
- 20

Bei den naßchemischen Beschichtungstechniken werden Sol-Gel-Systeme und/oder Beschichtungssuspensionen von mikrostrukturierten Teilchen und/oder Nanoteilen, insbesondere Nanopartikeln durch Tauch- oder Spinnüberzug, Aufsprühen, Drucken usw. aufgetragen, was eine preisgünstige, insbesondere großflächige Beschichtung sogar strukturierter Schichten ermöglicht.

30

Die über naßchemische Verfahren aufgetragenen Beschichtungen unterscheiden sich jedoch von den durch Gasphasenprozessen hergestellten in ihren Eigenschaften, insbesondere was die

Größe der in der Schicht vorhandenen Teilchen sowie die Schicht-Dichte angeht. Die Dichte, die mit dem Kristallisationsgrad zusammenhängt einen beachtlichen Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften der erzeugten Schicht. So ändern sich Brechzahl, Reflexionsvermögen, Permittivität, Suszeptibilität, elektrische Leitfähigkeit, Permeabilität usw. So ist typischerweise die elektrische Leitfähigkeit von Beschichtungen etwa aus ITO (Indium-Zinn-Oxyd) und ATO (Antimon-Zinn-Oxyd) niedriger, wenn diese über naßchemische zu Beschichtungstechniken aufgetragen werden, als wenn die Beschichtungen durch Vakuumprozesse hergestellte werden. Zudem muß bei der Herstellung einer Schicht im Regelfall mehr als ein Schichtparameter beachtet werden. So werden beispielsweise gleichzeitig hohe beziehungsweise spezifisch einstellbare Leitfähigkeiten, hohe Transparenz, also Transmissivität für sichtbares Licht und geringe Schichtdicken gewünscht, die wenige Nanometer bis einige Mikrometer dick sein sollen.. Es ist aus G. Gasparro, J. Pütz, D. Ganz, M. A. Aegerter, Euro-Sun '96, Int. Symp. on Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion, 1996, bekannt, daß für eine optimale Funktionalität der Schicht eine möglichst hohe Dichte, die idealerweise dem theoretisch möglichen Wert entspricht, angestrebt werden muß.

Neben der Dichte spielt auch die Teilchengröße eine beachtliche Rolle, denn viele Teilcheneigenschaften sind größenabhängig. So ändern sich mit der Größe der in einer Schicht vorhandenen Teilchen die katalytischen Eigenschaften der Schicht, die elektrische Eigenschaften, die optische Transparenz usw. Es werden sogar Übergänge von Ferro- zu Superparamagnetismus beobachtet, wenn die zur Ausbildung von Mehrdomänenteilchen erforderliche Volumengrenze unterschritten wird. Die Größe der Teilchen in einer Schicht ist jedoch abhängig

von der Herstellungsweise, also dem chemischen Herstellungs-  
verfahren und der nachfolgenden Schichtbehandlung, beispiels-  
weise durch Wärmezufuhr zwecks Teilchenkristallisierung  
und/oder Versinterung. Die Eigenschaften einer Beschichtung  
5 sind damit stark davon abhängig, ob die Schichten aus einer  
Suspension, Dispersion, mittels Lösungsmitteln, durch Vakkum-  
deposition usw. hergestellt werden.

Es ist also möglich, Schichten durch Wärmebehandlung zu ver-  
10 ändern. Dies ist vorteilhaft, wenn man von sehr kleinen  
schichtbildenden Teilchen, d.h. Nanopartikeln ausgeht, um  
dünne Schichten zu bilden; per se ist dies gerade bei sehr  
dünnen Schichten vorteilhaft, weil auch hier noch eine Viel-  
zahl von Teilchen übereinander liegen, was bestimmte Schicht-  
15 fehler statistisch ausmittelt und weitgehend homogene Schich-  
ten ergibt. Ausgehend von derartigen Nanostrukturen kann dann  
durch gezielte Wärmezufuhr eine Eigenschaftsveränderung er-  
zielt werden.

20 So ist es möglich naßchemisch erzeugte Schichten aus partiku-  
lären Systemen durch Sintern zu verdichten. Eine derartige  
Verdichtung durch Sintern erfordert in der Regel Temperatu-  
ren, die, vor allem bei keramischen Beschichtungsmaterialien,  
über 1.000° C liegen. Neben der Veränderung durch Sintern ist  
25 auch eine Eigenschaftsveränderung lediglich durch Kristalli-  
sation bei naßchemisch, also insbesondere über Sol-Gel-  
Verfahren hergestellten Schichten möglich, da die Kristalli-  
sation bei geringeren Temperaturen als die Verdichtung  
und/oder Versinterung erfolgt. Durch gezielte Wärme und genau  
30 dosierte Wärmezufuhr lassen sich also Kristallisationsgrad,  
Dichte, Porösität, Porengröße und andere Stoffeigenschaften  
einstellen. Bei Dotierung der schichtbildenden Teilchen kann  
durch eine Nachkristallisation sogar ein Transport der Dotie-

runge auf spezifische Gitterplätze erreicht werden, was die Materialeigenschaften ebenfalls einstellt. Ein derartiger Transport der Dotiermaterialien auf geeignete Gitterplätze läßt sich bei reinen Fällungsprozessen häufig nicht einstellen, jedenfalls nicht genau.

Es ist bekannt, eine Verdichtung durch Sintern in einem Ofen vorzunehmen, wobei die mit dem Beschichtungsmaterial versehenen Körper mit diesem in einem Ofen aufgeheizt werden, bis die Materialien wie erforderlich thermisch verändert sind.

Dies ist jedoch nachteilig, da gerade bei großen und massiven Grundkörpern entsprechend dimensionierte Öfen erforderlich sind, das Verhältnis von eingesetzter Energie zur Erwärmung des Grundkörpers und benötigter Energie zur Veränderung des Beschichtungsmaterials schlecht ist und sich überdies thermisch empfindliche Grundkörper allenfalls wenig und unzureichend erwärmen lassen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, Neues für die gewerbliche Anwendung bereitzustellen.

Die Lösung dieser Aufgabe wird unabhängig beansprucht. Bevorzugte Ausführungsformen finden sich in den abhängigen Ansprüchen.

Ein Grundgedanke der vorliegenden Erfindung ist somit darin zu sehen, daß die zunächst nur geringe Leitfähigkeit der naßchemisch aufgetragenen Schichten ausgenutzt wird, um Energie induktiv, also durch Hervorrufen von Wirbelströmen, selektiv in der Schicht zu deponieren. Dabei wird die Erkenntnis ausgenutzt, daß es trotz der gerade durch die vorzunehmende thermische Behandlung erst zu erhöhenden elektrischen Leitfä-

higkeit des partikulären, also Nanoteilchen aufweisenden und/oder daraus bestehenden und/oder Sol-Gel-Beschichtungsmaterials und des Umstandes, daß das Beschichtungsmaterial im Regelfall auf einen Grundkörper nur in sehr dünnen Schichten von beispielsweise einigen  $\mu\text{m}$  Dicke aufgetragen und aus Nanopartikel gebildet wird, insbesondere mit hochfrequenten elektromagnetischen Wechselfeldern möglich ist, so starke Wirbelströme zu erzeugen, daß sich die gewünschte thermische Veränderung des Beschichtungsmaterials einstellt.

In einer besonders bevorzugten Variante sind die Nanoteilchen, die das Beschichtungsmaterial bilden und/oder ein Bestandteil desselben sind, zu 90 Anteilsprozent nicht größer als 100nm. Dies stellt auch bei sehr dünnen Schichten sicher, daß die Schichten an jeder Stelle aus einer Vielzahl übereinander liegender Teilchen aufgebaut sind, was sicherstellt, daß sich nur geringe lokale Schwankungen der Schichtdicken usw. ergeben. Noch geringere Teilchengrößen, wobei z.B. 90 Anteilsprozent nicht größer als 50 nm sind, sind weiter bevorzugt, weil die Sintertemperaturen weiter absinken. Einsichtigerweise ergeben noch geringere Teilchengrößen weiter verbesserte Schichthomogenitäten. Trotzdem ist noch eine gute Verarbeitbarkeit mit der erfindungsgemäßen Wirbelstromerwärmung gewährleistet.

Das Verfahren kann und wird bevorzugt für Schichtdicken kleiner 100  $\mu\text{m}$  eingesetzt werden, was die Anwendung für Verschleißschutzbeschichtungen eröffnet. Es ist aber auch anwendbar für insbesondere optische Beschichtungen mit Sub- $\mu\text{m}$ -Dicke.

Die erfindungsgemäße Wärmebehandlung ermöglicht zugleich ein Entfernen von organischen Lösungsmitteln, die im Stand der Technik ausgebrannt werden müssen, eine Verfestigung von anorganischen Bindern, beziehungsweise eine Entbinderung und/oder Prozeßhilfsmittelentfernung. Für die Entfernung von Fremdstoffen ist vorteilhaft, daß die Erwärmung nicht von außen nach innen erfolgt wie in herkömmlichen Öfen, sondern die gesamte Schicht praktisch gleichzeitig erwärmt wird und so eine Dichteerhöhung bei einsetzendem Erwärmen der äußeren Schichten verhindert wird, die andernfalls ein Ausgasen beziehungsweise Austreiben unerwünschter Prozeßhilfsmittel verhindern könnten.

Die hochfrequenten elektromagnetischen Felder werden dabei im Bereich einiger Kilohertz bis in den Megahertz-Bereich liegen. Bevorzugt ist die Verwendung von Frequenzen im Bereich um 100 bis 500 Kilohertz, da sich in diesem Frequenzbereich hinreichend starke elektromagnetische Wechselfelder mit geringem Aufwand erzeugen lassen und die Energie durch den Skin-Effekt gut in auch dünnen Schichten deponiert werden kann. Die Frequenz steigt aber typisch mit sinkender Teilchengröße. Die Zeiten zum Sintern betragen typisch bei üblichen Leistungen nur wenige Sekunden. Dabei erfolgt vor dem Sintern gegebenenfalls auch eine Kristallisation.

Die Beaufschlagung mit einem hochfrequenten elektromagnetischen Wechselfeld erzeugt also durch Induktion die gewünschte thermische Veränderung, die insbesondere bis zu einer Verdichtung wie durch herkömmliches Sintern fortgesetzt werden kann. Die Wärmebehandlung gemäß der vorliegenden Erfindung erfolgt dabei so schnell, daß ein schnelles thermisches Ausheilen von Fehlstellen, ein sogenanntes „rapid thermal annealing“ ermöglicht wird. Eine solche Behandlung war zuvor le-



diglich durch Infrarotblitze bekannt, die sich aber insbesondere bei im Infraroten absorbierenden Grundkörpern nicht anwenden lassen.

- 5 Es ist ausreichend, elektrisch nur halbleitendes partikuläres Material als Beschichtungsmaterial zu verwenden, wobei insbesondere eine Dotierung für das Material zur Erzielung der Halbleitung verwendet werden kann.
- 10 Als Beschichtungsmaterial kommen insbesondere Indium-Zinn-Oxyd, fluordotiertes Zinn-Oxyd, Antimon-Zinn-Oxyd, Zink-Oxyd, Nitride, Carbide, Boride, Titanate, Niobate, Tantalate allgemein Perowskite, Eisenoxide, TiN, TiC, Ti(CN), TaC, AlN sowie Vorläufer der vorgenannten Substanzen, sowie Halbleiter des
- 15 III-IV und/oder III-V Typus in Frage. Insbesondere fluordotiertes Zinn-Oxyd hat durch die Dotierung auch als Nanoteilchen eine hinreichende Leitfähigkeit. Ähnliche Dotierungen sind zum Beispiel auch mit Ito möglich.
- 20 Keramisches Beschichtungsmaterial kann genauso verwendet werden wie elektrisch leitfähiges, insbesondere Metalle und/oder intermetallische Verbindungen, solange die Leitfähigkeit ausreicht, Wirbelströme zu leiten.
- 25 Das Beschichtungsmaterial wird typischerweise auf den Grundkörper in einer dünnen Schicht aufgebracht, und zwar typischerweise naßchemisch, also mit einem Fluid, etwa durch Tauch- und/oder Spinnüberziehen, Sprühen, Drucken, insbesondere Offset- und/oder Siebdrucken, Rakeln, Gießen und Walzen
- 30 und/oder Kombinationen dieser Verfahren.

Das Fluid wird im Regelfall eine organische Substanz, d.h. ein organisches Lösungsmittel und/oder Wasser sein und be-

vorzugt wird das Beschichtungsmaterial zur Erzielung besonders gleichmäßiger Resultate vor der Beaufschlagung mit dem Elektromagnetfeld zumindest vorgetrocknet, was durch Warmluft, Abstehen usw. erfolgen kann.

5

Der Grundkörper kann aus wärmeempfindlichem und/oder isolierendem Material ausgewählt sein. Beispiele sind insbesondere Glas, etwa silikathaltiges Glas, Keramiken, keramische Gläser, sowie Kunststoffe, insbesondere PMMA, PE, PET.

10

Der Grundkörper wird bevorzugt deutlich schlechter leiten als die Beschichtungsmaterialien. Um die Energie des elektromagnetischen Wechselfeldes besonders vollständig in den Beschichtungen zu konzentrieren, ist es insbesondere bevorzugt, wenn der Grundkörper dafür eine wenigstens zwei Größenordnungen niedrigere elektrische Leitfähigkeit als das zumindest halbleitende Beschichtungsmaterial besitzt. Um dies zu gewährleisten, kann insbesondere ein zwecks Leitfähigkeitserhöhung dotiertes Beschichtungsmaterial gewählt werden. Die im Vergleich niedrige Leitfähigkeit gewährleistet, daß der Grundkörper unabhängig von der Eindringtiefe des elektromagnetischen Wechselfeldes, die etwa durch den Skineffekt bestimmt ist, Energie primär lediglich vom erwärmten Beschichtungsmaterial erhält. Da das Beschichtungsmaterial bei dünnen Schichten nur eine geringe Wärmekapazität aufweist und sich dementsprechend sehr rasch bis zur thermischen Veränderung, die bevorzugt eine Sinterung, Verdichtung und/oder Kristallisation ist, erwärmen läßt, ist gewährleistet, daß der Grundkörper schon aufgrund der unterschiedlichen Wärmekapazitäten nur sehr wenig und allenfalls lokal nahe der Oberfläche durch den übertretenden Wärmestrom erwärmt wird. Eine derartige Erwärmung ist auch bei Kunststoffgrundkörpern und dergleichen insbesondere deshalb sogar erwünscht, weil sie die Anhaftung

des Beschichtungsmaterials auf dem Grundkörper, insbesondere durch diffusiven Materialaustausch, d.h. durch „Diffusionsbonding“ wesentlich verbessern kann. Schutz wird auch für Körper mit dergestalt vorgesehener Beschichtung beansprucht.

5

Es ist somit möglich, die Beschichtungsmaterialien lokal auf Temperaturen zu erwärmen, die deutlich oberhalb jener Temperaturen liegen, denen der Grundkörper als Ganzes ohne Deformation und/oder Zersetzung ausgesetzt werden könnte. Die

10 Nanoteilchen erlauben dabei ein Sintern bereits bei Temperaturen und/oder Zeiten, in welchen der Grundkörper auch bei hoher Wärmeempfindlichkeit unverändert bleibt. Es sei aber erwähnt, daß eine geringe, d.h. nichtschädigende Vorerwärmung der Gesamtanordnung und/oder der obersten Schicht(en) dann  
15 Vorteile bieten kann, wenn die Leitfähigkeiten des Beschichtungsmaterials durch Temperaturerhöhung insbesondere vor und/oder bei der ersten induktiven Einkopplung von Wirbelströmen verändert werden soll, insbesondere bei halbleitenden Materialien erhöht werden soll.

20

Die Erfindung wird im folgenden nur beispielsweise beschrieben.

Ein Grundkörper aus PMMA, einem elektrischen Nichtleiter aus  
25 Kunststoff, wird durch Besprühen mit einer organischen Beschichtungssuspension, die ITO (Indium-Zinn-Oxyd) Nanopartikel enthält, überzogen und bei Raumtemperatur getrocknet. Nach dem Trocknen wird der PMMA-Grundkörper mitsamt der getrockneten Beschichtung einem hochfrequenten elektromagnetischen Wechselfeld ausgesetzt, wodurch induktiv Wirbelströme  
30 in der Indium-Zinn-Oxyd-Beschichtung erregt werden, was das Beschichtungsmaterial induktiv erhitzt. Dabei werden noch

nicht ausgetrocknete oder nicht gebundene organische Restsubstanzen vollständig ausgetrieben.

Zugleich bleibt der die Beschichtung tragende PMMA-Grundkörper als elektrischer Nichtleiter, in dem keine Wirbelströme induziert werden können, praktisch auf Raumtemperatur. Das Wechselfeld wird mit einer Stärke gewählt, die ausreicht, um in die ITO-Schicht so viel Energie einzukoppeln, daß diese sich bleibend sinterhaft verdichtet. Dabei wird das Wechselfeld so stark gewählt, daß die Versinterung schnell in einem sehr kurzen Zeitraum erfolgt, in welchem keine wesentlichen Wärmemengen in das PMMA abfließen können. Nachdem das ITO-Beschichtungsmaterial thermisch durch die induzierten Wirbelströme dauerhaft verdichtet wurde, wird die Zuführung von hochfrequenter elektromagnetischer Energie beendet, worauf der beschichtete Grundkörper, der nur in und sehr nahe der sehr dünnen Schicht aufgeheizt wurde, sich praktisch instantan auf Raumtemperatur befindet.

Wichtig ist bei dieser Erwärmungstechnik, daß die zur thermischen Veränderung benötigte Energie praktisch ausschließlich in das Beschichtungsmaterial ohne Beeinflussung des Grundkörpers eingekoppelt wird. Diese selektive lokale Absorption von zur Erwärmung benötigter Energie erlaubt eine schnelle und hohe Verdichtung des Beschichtungsmaterials ohne oder mit allenfalls mäßiger Substraterwärmung. Dies ermöglicht es, Indium-Zinn-Oxyd, dessen Verdichtungstemperatur weit über der typischen thermischen Belastungsgrenze des PMMA liegt, als keramische Schicht mit vorgegebener Dichte, Porengröße, Porosität usw. auf einem wärmeempfindlichen Träger vorzusehen.

Der erhaltene beschichtete PMMA-Körper weist eine feste Verbindung zu der Indium-Zinn-Oxyd-Beschichtung auf, die damit

besonders haltbar ist. Dabei treten auch keine signifikanten Spannungen aufgrund unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten von Grundkörper und Beschichtung auf.

5 In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird handelsübliches-Borosilikatglas, wie es für Fensterscheiben eingesetzt wird, mit einer Suspension aus ATO-Nanopartikeln beschichtet und danach getrocknet. Bei der nachfolgenden Einkoppelung von hochfrequenter elektromagnetischer Energie wird die Energie,  
10 d.h. die Feldstärke und die Frequenz des eingestrahlten Wechselfeldes zeitlich variiert. Da mit der Frequenz auch die Eindringtiefe des Elektromagnetfeldes in die Beschichtung verändert wird, ergibt sich eine lokal gesteuerte Energiezufuhr über die Beschichtung hinweg. Demgemäß variiert über die  
15 Schicht hinweg auch der Verdichtungsgrad, sodaß eine Gradientenschicht erhalten wird. Es ist vorauszusehen, daß das Verfahren auch bei alkalihaltigen Gläsern gute Ergebnisse liefert.

20 Es sei erwähnt, daß gegebenenfalls der Schichtzustand bei der thermischen Veränderung etwa optisch erfaßt werden kann, um die Energiezufuhr regelnd zu beeinflussen.

Es sei erwähnt, daß die thermisch zu verändernden Beschichtungs-  
25 tungsmaterialien nicht zwingend bereits auf einen Grundkörper aufgebracht sein müssen, sondern auch als Formling behandelt werden können.

Es sei weiter erwähnt, daß die Beschichtungsmaterialien beziehungsweise Nanoteilchen nicht zwingend auf einem Grundkörper  
30 aufgebracht sein müssen, sondern auch in einen Grundkörper, d.h. in eine Grundkörpermatrix eingebettet sein können und/oder in einer Flüssigkeit oder anderem Fluid behandelt

werden können. Dabei können die Nanoteilchen als Energiekopp-  
ler wirken, über welche Wirbelstromenergie in den Grundkörper  
eingekoppelt werden kann. Auch bei diesem Verfahren können  
sich die Beschichtungsmaterialien beziehungsweise Nanoteil-  
5 chen in ihren Eigenschaften ändern. Die Nanoteilchendichte in  
der Matrix kann variiert werden, um eine gewünschte Absorpti-  
on der elektromagnetischen Energie im Körper beziehungsweise  
in der Matrix zu erreichen und/oder die Eindringtiefe selek-  
tiv zu verändern. Wie bei der Auftragung einer dünnen Schicht  
10 und deren nachfolgender Sinterung, Dichteveränderung usw. ist  
von entscheidender Bedeutung, daß eine selektive Erwärmung  
der Nanoteilchen erfolgt, während diese sich in Wärmekontakt  
mit einem umgebenden Medium sehr viel größerer Masse und da-  
mit höherer Wärmekapazität befinden. Man erhält wiederum eine  
15 selektive Erwärmung, aber anders als bei der Dichtsinterung  
kann es erwünscht sein, die Nanoteilchen solange und soweit  
zu erwärmen, daß die Gesamtmatrix ebenfalls insgesamt einen  
Temperaturanstieg erfährt. So können Nanoteilchen als Ener-  
giekoppler und sogenannten Hotspots verwendet werden. Diese  
20 nanoskaligen Energie- und Wärmekoppler ermöglichen bei ihrem  
Einbau in Grundkörper, Matrices und/oder ihre Einbringung in  
Flüssigkeiten die Erwärmbarkeit durch elektromagnetische Fel-  
der gezielt vorzunehmen. Bei Auslegung auf vorgegebene elek-  
tromagnetische Frequenzen läßt sich dadurch auch eine elek-  
25 tromagnetische Abschirmwirkung erzielen. Bei den letztgenann-  
ten Anwendungen kommt es nicht darauf an, daß eine erzielte  
thermische Veränderung dauerhaft bewirkt wird, sondern viel-  
mehr wird hier die Erwärmung als thermische Veränderung  
selbst angestrebt.

30

## Patentansprüche

1. Verfahren zur thermischen Veränderung elektrisch zumindest halbleitender Beschichtungsmaterialien, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsmaterialien in fester Form mit einem elektromagnetischen Wechselfeld beaufschlagt werden, bis durch deren induktive Erwärmung die thermische Veränderung bewirkt ist.
2. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß als Beschichtungsmaterial ein elektrisch halbleitendes Material verwendet wird.
3. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß als elektrisch halbleitendes Beschichtungsmaterial ein halbleitend dotiertes Material verwendet wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Beschichtungsmaterial ein keramisches Material verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmaterial ausgewählt und/oder kombiniert wird aus der Gruppe ITO (Indium-Zinn-Oxyd), ATO (Arsen-Zinn-Oxyd), FTO, ZnO, Nitriden, Carbiden, Boriden und/oder III-IV und/oder III-V Halbleitern.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Beschichtungsmaterial ein elektrisch leitfähiges verwendet wird.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Beschichtungsmaterial ein Metall und/oder eine intermetallische Verbindung verwendet wird.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmaterial vor seiner thermischen Veränderung auf einen Grundkörper aufgebracht wird.
9. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmaterial auf den Grundkörper in einer dünnen Schicht aufgebracht wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmaterial gemeinsam mit einem Fluid auf den Grundkörper aufgebracht wird.
11. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmaterial auf den Grundkörper durch Tauch- und/oder Spinnüberziehen, Sprühen, Drucken insbesondere Offset- und/oder Siebdruck, Rakeln und/oder Gießen aufgebracht und/oder eine strukturierte Oberfläche beim Auftragen erzeugt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Fluid ein alkoholisches und/oder andere organische Lösungsmittel und/oder Wasser und/oder wässrige Lösungsmittel verwendet wird/werden.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmaterial vor



der eigenschaftsverändernden induktiven Erwärmung getrocknet wird, insbesondere bei Temperaturen unterhalb der zur thermischen Veränderung erforderlichen.

- 5 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß ein Grundkörper aus wärmeempfindlichem Material verwendet wird.
- 10 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß ein Grundkörper aus Glas, insbesondere silicathaltigem Glas, Glaskeramik, Keramik und/oder Kunststoff, insbesondere PMMA, PE, PET verwendet wird.
- 15 16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsmaterialien durch ihre induktive Erwärmung gesintert und/oder verdichtet und/oder kristallisiert werden und/oder daß sich durch die Temperaturbehandlung die elektrische Leitfähigkeit dauerhaft erhöht.
- 20 17. Verfahren nach einem der Anspruch 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsmaterialien lokal auf Temperaturen erwärmt werden, die oberhalb jener der Grundkörperbeständigkeit liegen.
- 25 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß ein Grundkörper verwendet wird, dessen Leitfähigkeit geringer als jene des elektrisch zumindest halbleitenden Beschichtungsmaterials ist.
- 30 19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrische Leitfähigkeit insbesondere für die Induktion von Wirbelströmen des

Grundkörpers wenigstens zwei Größenordnungen geringer als jene des elektrisch zumindest halbleitenden Beschichtungsmaterials ist.

- 5 20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß bei der lokalen Beschichtungsmaterialerwärmung der Grundkörper oberflächennah soweit aufgeheizt wird, daß zwischen Grundkörpermaterial und Beschichtungsmaterial eine verbesserte Haftung, insbesondere durch diffusiven Materialaustausch, bewirkt wird.
- 10 21. Gegenstand mit einer Beschichtung aus elektrisch zumindest halbleitendem Material auf einem durch Wirbelstrominduktion allenfalls geringfügig erwärmbarem Grundkörper, dadurch gekennzeichnet, daß der Grundkörper aus einem nur bis zu einer vorgegebenen Temperatur unverändert erwärmbaren, insbesondere formstabilem Material besteht, und das Beschichtungsmaterial eine durch Erwärmen auf
- 20 Temperatur unterhalb der vorgegebenen veränderte Eigenschaften aufweist.
22. Gegenstand nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Eigenschaft des Beschichtungsmaterials, welche durch Erwärmen auf eine Temperatur oberhalb der vorgegebenen dauerhaft verändert wurde, die Dichte und/oder elektrische Leitfähigkeit und/oder die kristalline Struktur und/oder die Porosität des Beschichtungsmaterials ist.
- 30 23. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Grundkörper einen durch

lokale Erwärmung der Beschichtung oberflächennah veränderten Bereich aufweist.

24. Gegenstand nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß der Bereich der oberflächennahen Veränderung des Grundkörpers allenfalls wenige  $\mu\text{m}$  dick ist.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Tel: (954) 925-1100 Fax: (954) 925-1101

Docket # GR02 P 20 537

Applic. # 10 / 765, 584

Applicant: Auburger, et al.

Lerner Greenberg Steiner LLP

Post Office Box 2480

Hollywood, FL 33022-2480

Tel: (954) 925-1100 Fax: (954) 925-1101